

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 10 月 23 日 (23.10.2003)

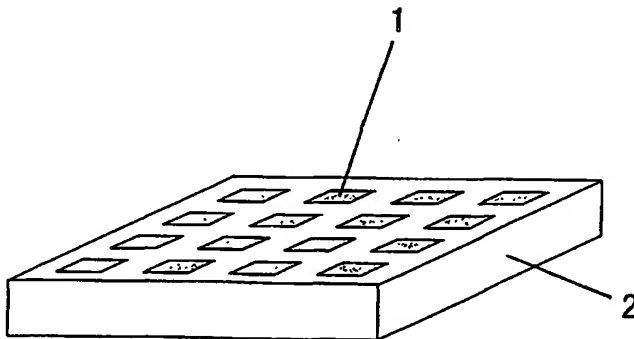
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/088369 A1

- (51) 国際特許分類: H01L 41/18 市 大正区船町 1 丁目 3 番 4 7 号 テイカ株式会社  
内 Osaka (JP). 小林 修 (KOBAYASHI, Osamu) [JP/JP];  
〒551-0022 大阪府 大阪市 大正区船町 1 丁目 3 番  
4 7 号 テイカ株式会社内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/04388
- (22) 国際出願日: 2003 年 4 月 4 日 (04.04.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-115630 2002 年 4 月 18 日 (18.04.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): テイカ株  
式会社 (TAYCA CORPORATION) [JP/JP]; 〒551-0022  
大阪府 大阪市 大正区船町 1 丁目 3 番 4 7 号 Osaka  
(JP).
- (74) 代理人: 三輪 鐵雄 (MIWA, Tetsuo); 〒542-0086 大阪府  
大阪市 中央区西心斎橋 1 丁目 1 3 番 1 5 号 三栄心  
斎橋ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 千坂 誠  
(CHISAKA, Makoto) [JP/JP]; 〒551-0022 大阪府 大阪
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COMPOSITE PIEZOELECTRIC BODY

(54) 発明の名称: コンポジット圧電体



(57) Abstract: A composite piezoelectric body, comprising mainly a piezoelectric ceramics and a high polymer having a bulk density reduced to 0.4 g/cm<sup>3</sup> or less by diffusing air bubbles therein, whereby the bulk density can be lowered, an electromechanical coupling factor can be increased despite the fact that the volume ratio of the piezoelectric ceramics is small, an acoustic impedance can be decreased, and a productivity can also be increased in manufacturing an ultrasonic probe.

(57) 要約: 本発明のコンポジット圧電体は、圧電セラミックスと内部に気泡を分散させて嵩密度を0.4g/cm<sup>3</sup>以下にした高分子とを主材として構成されたものであって、嵩密度が低く、圧電セラミックスの体積率が小さいにもかかわらず、電気機械結合係数が高く、音響インピーダンスが低く、しかも超音波探触子などの作製にあたって加工性が優れている。



WO 03/088369 A1

## 明 細 書

発明の名称 コンポジット圧電体

技術分野

- 5 本発明は、厚み方向の共振（縦振動の共振）を利用する超音波診断機や超音波探傷機などの送受波機の超音波探触子として好適に用いられるコンポジット圧電体に関する。

背景技術

- 10 従来から、コンポジット圧電体は、高い電気機械結合係数を有する圧電セラミックスと音響インピーダンスの低い高分子材料とを複合化することによって作製され、高い電気機械結合係数を有し、かつ、低い音響インピーダンスを有する圧電振動子として、超音波探触子に使用されている。

- 15 そして、その超音波探触子を用いた超音波診断機や超音波探傷機などの送受波機では、超音波探触子に電圧を印加し、音波を発生させ、対象物から反射して帰ってくる音波を超音波探触子で受波し、電圧信号に変えて映像などにあらわしている。

- 20 通常、上記超音波探触子中の電気を音波に変える（あるいは音波を電気に変える）作用をする圧電振動子には、電気機械結合係数の非常に高い材料〔例えば、チタン酸ジルコン酸鉛（以下、「P Z T」と記す）やチタン酸亜鉛酸ニオブ酸鉛単結晶（以下、「P Z N T単結晶」と記す）など〕で構成される圧電セラミックス（正確な定義では単結晶はセラミックスではないが、ここでは含める。）が使用されている。

- 25 しかしながら、上記圧電セラミックスは比重が大きいため、音響インピーダンス（比重×音速）が約30 Mraylと高く、そのため、対象物が音響インピーダンスの低い有機物であると、高い電気機械結合係数を有していても、音響インピーダンスに差が

あるため、効率良く音波が伝わらない。また、対象物が比重の比較的高いものであっても、対象物に達する中間層や媒体が水や有機物のようなものであると、それらの音響インピーダンスの相違から音波が効率良く伝わらない。

- 5       そこで、高い電気機械結合係数を有していて、音響インピーダンスを比較的低くできるコンポジット圧電体が有効になる。

コンポジット圧電体は、比重が高くかつ高い電気機械結合係数を有する圧電セラミックスと比重が小さくかつ音響インピーダンスの低い高分子とが複合化されたものであり、高い電気機械結合  
10       係数を保持しつつ、音響インピーダンスを低くすることを目的として構成されている。

このコンポジット圧電体中における圧電セラミックスの体積率（全体積中で圧電セラミックスの占める割合）を小さくすればするほど、音響インピーダンスを低くすることができるが、圧電セラミックスの体積率が小さくなると、高分子の圧電セラミックス  
15       の振動を拘束する因子が強くなるため、電気機械結合係数が低下するという問題があった。また、電気機械結合係数が高いところでは、音響インピーダンスも高くなるという問題があった。

コンポジット圧電体を構成するための高分子として、柔らかく  
20       、弾力性があるシリコンゴム系材料を選定すれば、圧電セラミックスの体積率が比較的低くても高い電気機械結合係数を有するコンポジット圧電体を得られるが、上記のようなシリコンゴム系材料は超音波探触子の作製時に接着剤との接合性が悪く、また機械加工する際の切断加工性が非常に悪いため、超音波探触子の作製  
25       上実用性に乏しいという問題があった。また、コンポジット圧電体には、通常、その上面と下面に電気を取り出すための電極が形成されるが、上記のようなシリコンゴム系材料は電極との密着性

も悪い、前記同様に超音波探触子の作製上実用性に乏しい。  
また、高分子の嵩密度は低くてもせいぜい1であり、そのため、  
電気機械結合係数が高いままで、音響インピーダンスを下げるこ  
とには限界があった。

## 5 発明の開示

本発明は、上記のような従来技術における問題点を解決し、電  
気機械結合係数が高く、音響インピーダンスが低く、超音波探触  
子の作製時においても、加工性が優れていて、前記のような問題  
を生じることのないコンポジット圧電体を提供することを目的と

## 10 する。

本発明の上記目的は、圧電セラミックスと内部に気泡を分散さ  
せて嵩密度を0.4以下にした高分子とを主材として構成したコン  
ポジット圧電体を提供することによって、達成される。

本発明におけるコンポジット圧電体とは、構造的には、一般に  
15 いわれているように、圧電セラミックス（ここでは単結晶も含む  
）と高分子との複合体を主材として構成される圧電体を意味する。  
コンポジット圧電体は、圧電セラミックスと高分子とをどのよ  
うに複合化するかにより、1-3コンポジット、2-2コンポジ  
ット、0-3コンポジット、3-0コンポジットなどと呼ばれる  
20 。前記の「1-3」、「2-2」、「0-3」、「3-0」など  
の数字は圧電セラミックスが端面に出ることができるx y z方向  
の数と高分子が端面に出ることができるx y z方向の数を表して  
いる。

## 図面の簡単な説明

25 図1は本発明に係るコンポジット圧電体の一例を電極を除いた  
状態で模式的に示す図である。

図 2 は本発明に係るコンポジット圧電体の他の例を電極を除いた状態で模式的に示す図である。

図 3 は本発明に係るコンポジット圧電体のさらに他の例を電極を除いた状態で模式的に示す図である。

5 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施するための最良の形態を図面を参照しつつ説明する。

まず、図 1 に示すコンポジット圧電体について説明すると、図 1 は 1 - 3 タイプのコンポジット圧電体を模式的に示すものであるが、この図 1 に示すコンポジット圧電体では、圧電セラミックス 1 の端面がコンポジット圧電体の x y z 方向に 1 方向（縦方向）のみ出ている、高分子 2 の端面がコンポジット圧電体の x y z 方向に 3 方向出ているので、1 - 3 コンポジットになる。この図 1 に示す 1 - 3 タイプのコンポジット圧電体についてさらに説明すると、圧電セラミックス 1 は、複数本の角柱が独立して直立した状態で存在し、その周囲に高分子 2 が配置して、その高分子 2 には図示していないが気泡が分散した状態で存在し、その高分子 2 の嵩密度は  $0.4 \text{ g/cm}^3$  以下になっている。なお、コンポジット圧電体には、通常、その上面および下面に対向する電極が形成されているが、その電極を図示してしまうと、圧電セラミックス 1 と高分子 2 とのかかわりがわかりにくくなるので、この図 1 では電極の図示を省略しているが、実際には、上面および下面に対向する電極が形成されている。また、以下に説明する図 2 および図 3 においても、電極の図示を省略して、コンポジット圧電体を図示しているが、その上面および下面には対向する電極が形成されている。また、この図 1 をはじめ後に説明する図 2 や図 3 においても、圧電セラミックス 1 と高分子 2 とを視覚的に識

別しやすくするために、圧電セラミックス 1 には色付けしている。

図 2 は 2 - 2 タイプのコンポジット圧電体を模式的に示すものであり、この図 2 に示すコンポジット圧電体では、圧電セラミックス 1 の端面がコンポジット圧電体の x y z 方向に 2 方向出ている、高分子 2 の端面がコンポジット圧電体の x y z 方向に 2 方向に出ているので、2 - 2 コンポジットになる。この図 2 に示す 2 - 2 タイプのコンポジット圧電体についてさらに説明すると、圧電セラミックス 1 と高分子 2 とは両者とも長形状の板状で交互に配置した状態で複合化していて、その高分子 2 には図示していないが気泡が分散した状態で存在し、その高分子 2 の嵩密度は  $0.4 \text{ g/cm}^3$  以下になっている。

本発明のコンポジット圧電体は、その製造方法上の可能性から高分子が 0 となる 3 - 0 コンポジットのようなものは含まれないが、上記例示の 1 - 3 コンポジットや 2 - 2 コンポジットのみに限定されるものではなく、例えば、図 3 に示すように、下面側が全面にわたって圧電セラミックス 1 で構成されているコンポジット圧電体も本発明に含まれる。この図 3 に示すコンポジット圧電体にはついてさらに説明すると、この図 3 に示すコンポジット圧電体は、図 1 に示す 1 - 3 タイプのコンポジット圧電体の下部が全面にわたって圧電セラミックス 1 で構成されているものに相当する。すなわち、圧電セラミックス 1 で構成される複数本の角柱は下部でつながっていて、その圧電セラミックス 1 の角柱状部分の周囲に高分子 2 が配置していて、この高分子 2 には図示していないが内部に気泡が分散した状態で存在し、高分子 2 の嵩密度は  $0.4 \text{ g/cm}^3$  以下になっている。

本発明のコンポジット圧電体は、上記のように、圧電セラミッ

- クスと内部に気泡が分散されていて高密度が  $0.4 \text{ g/cm}^3$  以下の高分子とを主材として構成されていることを特徴としていて、高分子中に気泡が分散された状態で存在していることによって、高分子が圧電セラミックスの振動を拘束することが軽減される
- 5 ことに基づくものと思われるが、圧電セラミックスの体積率が低くても高い電気機械結合係数を有することができる。

また、本発明のコンポジット圧電体では、高分子中に気泡が分散しているので、比重を小さくすることができ、そのぶん音響インピーダンスが低くなるという利点も有している。

- 10 本発明のコンポジット圧電体における圧電セラミックスとは、セラミックスに電極を形成し、分極処理して圧電性を有するようにしたものという意味し、そのセラミックスとしては、PZT系セラミックス（チタン酸ジルコン酸鉛系セラミックス）、PZNT単結晶（ニオブ酸亜鉛酸チタン酸鉛単結晶）、マグネシウム酸ニオブ酸チタン酸鉛（PMNT）単結晶、ニオブ酸鉛系セラミックス
- 15 プ酸チタン酸鉛（PMNT）単結晶、ニオブ酸鉛系セラミックス、チタン酸鉛系セラミックス、チタン酸ビスマス系セラミックスなどが電気機械結合係数が比較的高いことから、特に好適に用いられる。

- 本発明のコンポジット圧電体における高分子材としては、例えば、エポキシ系、アクリル系、ウレタン系のものが用いることができるが、厳しい機械加工性が要求される場合にはアクリル系、エポキシ系などの比較的硬い樹脂を用いることが好ましい。ただし、どの高分子を使用しても、本発明によれば、音響インピーダンスを低減でき、かつ高い電気機械結合係数を有するコンポジッ
- 20 ト圧電体を提供することができる。

本発明のコンポジット圧電体は、セラミックスに機械加工にて複数の溝を形成する第1工程と、上記第1工程で形成されたセラ

ミックスの溝の中に所定の温度で気化する液体を封入した高分子粉体を充填し、上記液体が気化する温度で熱処理することにより、高分子を膨張させて嵩密度を0.4以下にした高分子とセラミックスとを一体化させる第2工程とを経由することによって製造される。そして、上記コンポジット圧電体の製造工程において、必要に応じて、不要高分子やセラミックスを取り除き、厚みを調整する第3工程を取り入れてよい。また、上記のような溝の形成や高分子との一体化にあたっては、通常、分極処理前のセラミックスが用いられ、その後、電極形成や分極処理が行われるが、分極処理済みの圧電セラミックスを用いて溝の形成や高分子との一体化を行ってもよい。

本発明のコンポジット圧電体の製造にあたって用いる液体を封入した高分子粉体とは、所定温度に加熱されることによって、高分子が軟化し、かつ、高分子粉体中に封入された液体が気化するように設定された高分子粉体をいい、その具体例としては、例えば、イソブタン、イソペンタン、ノルマルペンタン、ノルマルヘキサンなどの液体を封入したアクリロニトリル系共重合樹脂やイソブタン、イソペンタンなどの液体を封入したウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂などが用いられる。

上記のような液体を封入した高分子粉体をセラミックスに形成された溝の中に充填した後、所定の温度で加熱すると、封入された液体の気化時の圧力と高分子の軟化とにより、高分子が膨張してセラミックスと固着し、非常に嵩比重の低い高分子となって、セラミックスと一体化する。その後、必要に応じて、余分なセラミックスや過剰に固着した高分子の除去や厚み調整の目的などで、研磨機でその表面を研磨した後、スパッタ、真空蒸着、メッキなどにより、電極を形成し、その電極形成後に直流の電圧を印加



して、分極処理することによってコンポジット圧電体が製造される。例えば、図 1 に示す 1-3 タイプのコンポジット圧電体の製造にあたっては、図 3 に示す状態のものを製造し、その下面部の圧電セラミックスを研磨して下面に高分子 2 が露出するようにしていたが、図 3 に示す状態のもので利用に供すれば、下面部の圧電セラミックス 1 を研磨して除去する必要がない。

本発明において、コンポジット圧電体中の高分子の嵩密度を  $0.4 \text{ g/cm}^3$  以下に規定しているが、これは高分子の嵩密度が  $0.4$  より高くなると、高分子の体積率が同じコンポジット圧電体で比較した場合、高分子による拘束が顕著になるためか、電気機械結合係数が低くなるからであり、高分子の嵩密度としては、 $0.05 \text{ g/cm}^3$  程度まで低くすることができるが、実用上  $0.1 \text{ g/cm}^3$  程度までが好ましい。

本発明のコンポジット圧電体の製造にあたり、溝を形成するための機械加工には、スライサー、ダイシングマシンなどが好適に用いられる。

#### 実施例

以下に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。

#### 20 実施例 1

圧電セラミックス構成用のセラミックスとしては電気機械結合係数  $k_{33}$  が  $80\%$  で、嵩密度が  $7.8$  の PZT 系セラミックスを用いた。

上記セラミックスを厚みが  $1.00 \text{ mm}$  の板状にし、そのセラミックス板の一方の辺に平行に、 $200 \mu\text{m}$  ピッチで、 $100 \mu\text{m}$  の幅のブレードでダイシングマシンにて深さが  $0.800 \text{ mm}$  の溝を形成した。次に前記方向に対して垂直方向に、前記と同

様の設定で溝を形成し、 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m} \times 800\mu\text{m}$ のセラミックスの角柱が複数本直立した構造のPZT系セラミックスを得た。

次に、イソペンタンが封入されたアクリロニトリル系共重合樹脂を上記PZT系セラミックスに形成された溝の中に充填し、15  
50℃で5分間熱処理することによって、内部に気泡が分散したアクリロニトリル系共重合樹脂とPZT系セラミックスとを一体化させた後、両面研磨機にて、過剰の樹脂とPZT系セラミックスを取り除き、厚み調整を行って、図1に示す構造で厚みが0.  
10 60mmでPZT系セラミックスの1ユニットのサイズが $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ でPZT系セラミックスの体積率が25%の1-3コンポジットを得た。

得られた1-3コンポジットの幾何学的なサイズをマイクロメータとノギスにて測定し、精密天秤にて重量を測定して、測定値  
15 より1-3コンポジットの嵩密度を算出した。その結果を後記の表1に示す。なお、この1-3コンポジットにおける高分子成分の嵩密度は計算上0.2であった。

得られた1-3コンポジットの上面および下面に対向する電極を形成する目的で、前記の1-3コンポジットにNiの無電解メッキを施し、さらに金のメッキを施すことにより、厚さ0.7  
20  $\mu\text{m}$ のNiとその上の厚さ0.3 $\mu\text{m}$ の金とで構成される電極を形成した。

上記1-3コンポジットの四方を切断して所定サイズにした後、1kV/mmの直流電圧を100℃で印加して分極処理することによって、目的とする1-3コンポジット圧電体を得た。  
25

上記1-3コンポジット圧電体の周波数-インピーダンス特性をHP社製（ヒューレットパッカード社製）のインピーダンスア

ナライザー 4194A で測定し、得られた縦振動（厚み振動）の共振周波数（ $f_r$ ）と反共振周波数（ $f_a$ ）から、厚み方向の  $k$  定数（ $k_t$ ）を日本電子材料工業界の圧電セラミックス振動子の試験方法に準じて算出した。その結果を表 1 に示す。また、得られた共振周波数（ $f_r$ ）と嵩密度とから音響インピーダンスを算出した。その結果も後記の表 1 に示す。

また、このコンポジット圧電体の加工性を調べるため、片方の電極面に 0.6 mm の厚みの整合層用樹脂を接着した後、10 mm × 0.1 mm のサイズにダイシングマシーンで切断して 50 本の厚さが 1.2 mm で 10 mm × 0.1 mm の短冊状に加工して試験片とした後、その試験片の切断面を実体顕微鏡にて観察して、電極の剝離、コンポジット圧電体の折れなどが無いかを調べた。その結果も表 1 に示す。

#### 比較例 1

実施例 1 と同様にして得た  $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m} \times 800\ \mu\text{m}$  のセラミックスの角柱が複数本直立した構造の PZT 系セラミックスの溝に実施例 1 の場合と同種のアクリロニトリル系共重合樹脂（樹脂の嵩密度は  $1.1\ \text{g}/\text{cm}^3$ ）を充填した後、硬化して 1-3 コンポジットを作製し、その 1-3 コンポジットを用いた以外は、実施例 1 と同様の方法により圧電セラミックスの体積率が 25% の 1-3 コンポジット圧電体を得た。

この比較例 1 の 1-3 コンポジット圧電体についても、前記実施例 1 の場合と同様に嵩密度、 $k_t$ 、加工性を調べた。その結果を表 1 に示す。

#### 比較例 2

実施例 1 と同様にして得た  $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m} \times 800\ \mu\text{m}$  のセラミックスの角柱が複数本直立した構造の PZT 系セラミ

ックスの溝にシリコンゴム系接着材（シリコンゴムの嵩密度は1  
0 g / c m<sup>3</sup>）を充填した後、硬化して1 - 3 コンポジットを  
作製し、その1 - 3 コンポジットを用いた以外は、実施例1と同  
様の方法により圧電セラミックスの体積率が25%の1 - 3 コン  
5 ポジット圧電体を得た。

この比較例2の1 - 3 コンポジット圧電体についても、前記実  
施例1の場合と同様に嵩密度、k t、加工性を調べた。その結果  
を表1に示す。なお、加工性の評価（電極剥がれおよび折れの評  
価）に関しては、評価の対象とした試験片（前記の整合層用樹脂  
10 を接着した状態での厚さが1.2 mmで10 mm × 0.1 mmの  
短冊状加工品）の数を分母に示し、電極剥がれや折れが生じたコ  
ンポジット圧電体の試験片の数を分子に示す態様で表1に表示す  
る。

15

20

25

表 1

	特性項目	実施例 1	比較例 1	比較例 2
5	高密度 ( $g / cm^3$ )	2 . 1 0	2 . 8 0	2 . 7 2
	k t ( % )	7 2	6 0	6 9
10	音響インピーダンス ( $Mrayl$ )	4 . 9	8 . 0	7 . 2
	加工性 : 電極剥がれ ( 個数 / 50 個 )	0 / 5 0	0 / 5 0	3 5 / 5
15	加工性 : 折れ ( 個数 / 50 個 )	0 / 5 0	0 / 5 0	8 / 5 0

表 1 に示す結果から明らかなように、実施例 1 のコンポジット  
 圧電体は、従来のコンポジット圧電体に相当する比較例 1 ~ 2 の  
 20 コンポジット圧電体とセラミックスの種類や体積率が同じである  
 にもかかわらず、k t、すなわち、電気機械結合係数が高く、音  
 響インピーダンスが低く、しかも超音波探触子の作製にあたって  
 必要な加工性が優れていた。

これに対して、比較例 1 ~ 2 のコンポジット圧電体は、実施例  
 25 1 のコンポジット圧電体と同一材質の圧電セラミックスを使用し  
 、同一の体積率や同一の 1 - 3 コンポジット構造にしているにも  
 かかわらず、比較例 1 のコンポジット圧電体のように、加工性が

良好な場合には、 $k_t$ が低く、音響インピーダンスが高くなり、比較例2のコンポジット圧電体のように、 $k_t$ が比較的良好な場合には、加工性が非常に悪く、特に電極との密着性が非常に悪かった。

5 産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明のコンポジット圧電体は、嵩密度が低く、圧電セラミックスの体積率が小さいにもかかわらず、電気機械結合係数が高く、音響インピーダンスが低く、しかも加工性が優れている。

- 10 したがって、本発明のコンポジット圧電体は、厚み方向の共振（縦振動の共振）を利用する超音波診断機や超音波探傷機などの送受波機の超音波探触子として好適に用いられる。

## 請 求 の 範 囲

1. 圧電セラミックスと内部に気泡が分散されていて嵩密度が $0.4 \text{ g/cm}^3$ 以下の高分子とを有してなることを特徴とするコンポジット圧電体。
- 20 2. セラミックスに機械加工にて複数の溝を形成する第1工程と、上記第1工程で形成されたセラミックスの溝の中に所定の温度で気化する液体を封入した高分子粉体を充填し、上記液体が気化する温度で熱処理することにより、高分子を膨張させて嵩密度を $0.4$ 以下にした高分子とセラミックスとを一体化させる第2工程とを経由することを特徴とする請求項1記載のコンポジット圧電体の製造方法。
- 25

FIG. 1

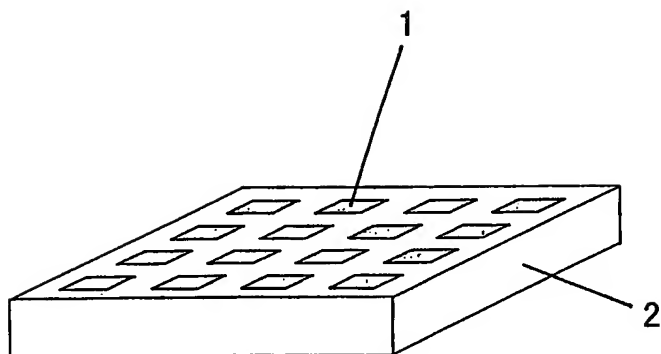


FIG. 2

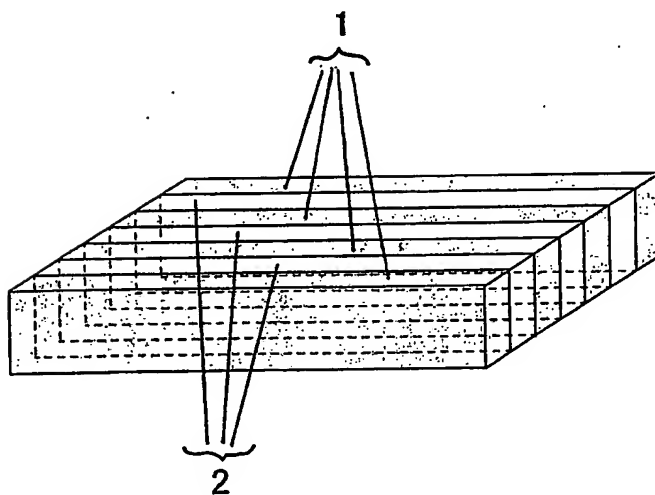




FIG. 3

